

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PRODUCTION OF KRYPTON

PRODUCTION OF KRYPTON

Patent Number:	JP9002808
Publication date:	1997-01-07
Inventor(s):	TAKANO HIDEAKI;; OONISHI TOSHIAKI;; TSUKADA KATSUHIKO
Applicant(s):	KYODO SANSO KK
Requested Patent:	<input type="text"/> JP9002808
Application Number:	JP19950174433 19950615
Priority Number(s):	
IPC Classification:	C01B23/00; B01D53/04; B01J20/16
EC Classification:	
EC Classification:	
Equivalents:	JP3294067B2

Abstract

PURPOSE: To produce krypton of high purity at high yield at a low cost in a safe manner by concentrating krypton in a liquefied oxygen taken out from a main condenser in an upper rectification tower of an air separation apparatus by an absorption process.

CONSTITUTION: A liquefied oxygen containing krypton and xenon is taken out from a main condenser 1 in an upper rectification tower of an air separation apparatus. The liquefied oxygen is gasified followed by absorption and separation of the xenon with an absorption tower 2 packed with a xenon selective absorbent at -170 deg.C. A through gas is introduced into the absorption tower 3 packed with a krypton selective absorbent at -170 deg.C until the breakthrough of the krypton. Then, the tower is warmed up to 70 deg.C with good attention on the concentration of hydrocarbons to desorb the krypton and the recovered krypton is collected in a krypton concentrated gas tank 4. Hydrocarbons in the krypton concentrated gas are burned in a catalyst tower 5 and water and carbon dioxide gas are removed by a removing tower 6. Then, the krypton concentrated gas is introduced into an absorption tower 7 packed with a krypton selective absorbent and cooled down to -170 deg.C until the breakthrough. Then, the tower is warmed up to -100 deg.C, purged with a product gas, and further warmed up to 70 deg.C to recover the krypton.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

MAY 06 1997

(19) 日本国特許庁 (INFORMATION & LIBRARY SERVICES) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-2808

(43) 公開日 平成9年(1997)1月7日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 23/00			C 0 1 B 23/00	Q
B 0 1 D 53/04			B 0 1 D 53/04	F
B 0 1 J 20/16			B 0 1 J 20/16	

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-174433

(22) 出願日 平成7年(1995)6月15日

(71) 出願人 000162124

共同酸素株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

(72) 発明者 高野 英明

和歌山県和歌山市湊1850番地 共同酸素株式会社内

(72) 発明者 大西 俊晶

和歌山県和歌山市湊1850番地 共同酸素株式会社内

(72) 発明者 坂田 勝彦

和歌山県和歌山市湊1850番地 共同酸素株式会社内

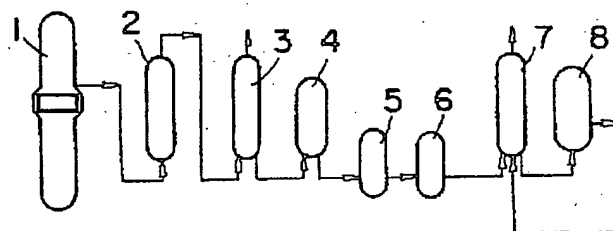
(74) 代理人 弁理士 押田 良久

(54) 【発明の名称】 クリプトンの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 空気分離装置の上部精留塔主凝縮器から導出される液化酸素中のクリプトンを、吸着方法によって安全かつ高純度、高収率で安価に製造する。

【構成】 空気分離装置の上部精留塔主凝縮器からのクリプトン、キセノン含有液化酸素をガス化し、キセノンを選択的に吸着する吸着剤を充填した複数の吸着塔に導入し、キセノンを吸着させてクリプトンを該吸着塔からスルーさせることによってキセノンと分離したのち、クリプトンを選択的に吸着する吸着剤を充填した複数の吸着塔に導入し、吸脱着を行うことによって順次クリプトンを濃縮すると共に炭化水素類を触媒により燃焼除去し、高純度クリプトンを得る。



【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記特公昭47-22937号公報、特開昭57-95583号公報ならびに特開昭51-117997号公報に開示の方法は、クリプトン-キセノン混合物を回収するものであって、高純度、高収率でクリプトンを安価に製造することができないという問題点を有している。また、特開昭57-43186号公報に開示の方法は、クリプトンとキセノンに精留分離する旨記載されているが、どの程度の純度のクリプトンが、どの程度の収率で得られるのか明示されていない。

【0006】この発明の目的は、上記従来技術の欠点を解消し、空気分離装置の上部精留塔主凝縮器から導出される液化酸素中のクリプトンを、吸着方法によって安全かつ高純度、高収率で安価に製造できるクリプトンの製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意試験研究を重ねた。空気分離装置の上部精留塔主凝縮器から導出されるクリプトン、キセノン含有液化酸素を、先ずキセノンを選択的に吸着する吸着剤を充填した吸着塔に導入してキセノンだけを吸着させ、スルーしたクリプトンと炭化水素類を含有する酸素ガスを、クリプトンを選択的に吸着する吸着剤を充填した複数の吸着塔に導入して吸脱着を行って順次クリプトンを濃縮すると共に、炭化水素類を触媒で燃焼除去することによって、高純度クリプトンを高収率で安価に製造できることを究明し、この発明に到達した。

【0008】すなわち、本願の第1項の発明は、空気分離装置の上部精留塔主凝縮器からのクリプトン、キセノン含有液化酸素をガス化し、キセノンを選択的に吸着する吸着剤を充填した複数の吸着塔に導入し、キセノンを吸着させてクリプトンを該吸着塔からスルーさせることによってキセノンと分離したのち、クリプトンを選択的に吸着する吸着剤を充填した複数の吸着塔に導入し、吸脱着を行うことによって順次クリプトンを濃縮すると共に炭化水素類を触媒により燃焼除去し、高純度クリプトンを得ることを特徴とするクリプトンの製造方法である。

【0009】また、本願の第2項の発明は、空気分離装置の上部精留塔主凝縮器から導出されるクリプトン、キセノン含有液化酸素をガス化し、酸素の液化温度より高い温度で、かつキセノンを選択的に吸着する吸着剤を充填した吸着塔に導入し、キセノンを吸着させてクリプトンを該吸着塔からスルーさせることによってキセノンと分離したのち、クリプトンを選択的に吸着する吸着剤を充填した吸着塔にクリプトンが破過するまで流し、吸着したガス中の炭化水素が爆発限界に入らないよう酸素を充圧しつつ脱着してクリプトンを濃縮回収し、回収ガスを触媒塔に導入して炭化水素類を燃焼除去したクリプト

ン濃縮ガスを、その液化温度より高い温度に冷却し、かつクリプトンを選択的に吸着する吸着剤を充填した吸着塔にクリプトンが破過するまで流し、その後製品ガスの一部で吸着塔内をパージし、高純度クリプトンを得ることを特徴とするクリプトンの製造方法である。

【0010】さらに、本願の第3項の発明は、空気分離装置の上部精留塔主凝縮器から導出されるクリプトン、キセノン含有液化酸素をガス化し、酸素の液化温度より高い温度で、かつキセノンを選択的に吸着する吸着剤を充填した吸着塔に導入し、キセノンを吸着させてクリプトンを該吸着塔からスルーさせることによってキセノンと分離したのち、クリプトンを選択的に吸着する吸着剤を充填した吸着塔にクリプトンが破過するまで流し、吸着したガス中の炭化水素が爆発限界に入らないよう酸素を充圧しつつ脱着してクリプトンを濃縮回収し、回収ガスを触媒塔に導入して炭化水素類を触媒により燃焼除去したクリプトン濃縮ガスを、その液化温度より高い温度に冷却し、かつクリプトンを選択的に吸着する吸着剤を充填した吸着塔にクリプトンが破過するまで流してクリプトンを濃縮回収し、さらに塔内を高真空にして吸着されているキセノンを除去し、その後クリプトン濃縮ガスをその液化温度より高い温度に冷却し、かつクリプトンを選択的に吸着する吸着剤を充填した吸着塔にクリプトンが破過するまで流したのち、製品ガスの一部で吸着塔内をパージし、高純度クリプトンを得ることを特徴とするクリプトンの製造方法である。

【0011】

【作用】本願の第1項の発明においては、空気分離装置の上部精留塔主凝縮器からのクリプトン、キセノン含有液化酸素をガス化し、キセノンを選択的に吸着する吸着剤を充填した複数の吸着塔に導入し、キセノンを吸着させてクリプトンを該吸着塔からスルーさせることによってキセノンと分離したのち、クリプトンを選択的に吸着する吸着剤を充填した複数の吸着塔に導入し、吸脱着を行うことによって順次クリプトンを濃縮すると共に炭化水素類を触媒により燃焼除去することによって、酸素をアルゴンや窒素と置換させなくても、炭化水素類の爆発の危険性がなく、高純度クリプトンを高収率で安価に製造することができる。

【0012】また、本願の第2項の発明においては、キセノンと分離したクリプトン含有酸素ガスを、クリプトンを選択的に吸着する吸着剤を充填した吸着塔にクリプトンが破過するまで流し、吸着したガス中の炭化水素が爆発限界に入らないよう酸素を充圧しつつ脱着してクリプトンを濃縮回収し、回収ガスを触媒塔に導入して炭化水素類を燃焼除去したクリプトン濃縮ガスを、その液化温度より高い温度に冷却し、かつクリプトンを選択的に吸着する吸着剤を充填した吸着塔にクリプトンが破過するまで流し、その後製品ガスの一部で吸着塔内をパージすることによって、吸着塔内に残存するクリプトン、酸

5

素を系外に追い出し、より少ない塔数でクリプトンの高純度化を達成することができる。

【0013】本願の第3項の発明においては、キセノンと分離したクリプトン含有酸素ガスを、クリプトンを選択的に吸着する吸着剤を充填した吸着塔にクリプトンが破過するまで流し、吸着したガス中の炭化水素が爆発限界に入らないよう酸素を充圧しつつ脱着してクリプトンを濃縮回収し、回収ガスを触媒塔に導入して炭化水素類を触媒により燃焼除去したクリプトン濃縮ガスを、その液化温度より高い温度に冷却し、かつクリプトンを選択的に吸着する吸着剤を充填した吸着塔にクリプトンが破過するまで流してクリプトンを濃縮回収し、さらに塔内を高真空にして吸着されているキセノンを除去し、その後クリプトン濃縮ガスをその液化温度より高い温度に冷却し、かつクリプトンを選択的に吸着する吸着剤を充填した吸着塔にクリプトンが破過するまで流したのち、製品ガスの一部で吸着塔内をバージすることによって、吸着塔内に残存するクリプトン、酸素を系外に追い出し、より少ない塔数でクリプトンの高純度化を達成することができる。

【0014】この発明において、クリプトンを選択的に吸着する吸着剤を使用するのは、クリプトン含有酸素ガスを吸着塔に流し、塔出口からクリプトンが流出し始めた時点でクリプトン含有酸素ガスの供給を停止し、吸着したクリプトンを回収すれば、高収率でクリプトンを得ることができると共に、メタン濃縮による爆発の危険性を防止するためである。また、この発明において複数の吸着塔を使用するのは、クリプトン含有酸素ガス中のクリプトンを順次濃縮すると共に、吸着塔の排ガスをリサイクルさせることによって、系外に排出するクリプトンを最小限に抑制できるからである。上記クリプトンを選択的に吸着する吸着剤としては、シリカゲル、活性炭あるいは分子ふるい効果を有するゼオライト等を用いることができる。

【0015】なお、この発明によれば、空気分離装置から出る液化酸素中のクリプトンばかりでなく、放射性クリプトンを含む使用済核燃料再処理工場の排ガスの低温蒸留回収設備におけるクリプトンの分離も、主成分ガスが酸素から酸素素混合ガスに置き換わるだけで、吸着目的成分がクリプトンであることは同一であり、同様に高純度のクリプトンを高収率で安価に得ることができる。

【0016】

【実施例】

実施例1

図1に示す工程図に示すとおり、酸素発生量が1500 Nm^3/Hr の全低圧式空気分離装置の精留塔1の主凝縮器から150 Nm^3/Hr の液化酸素を抜き取りガス化したところ、酸素ガス中に含有するクリプトンは70 ppm、キセノンは31 ppm、メタンは38 ppm、他の炭化水素は極微量であった。上記ガスを-17

6

0℃に冷却したキセノンを選択的に吸着するシリカゲルを充填した吸着塔2に導入し、キセノンを選択的に吸着させ、クリプトンを含有する酸素ガスはスルーさせた。キセノンが除去されたスルーガスは、-170℃に冷却したクリプトンを選択的に吸着する活性炭を充填した吸着塔3にクリプトンが破過するまで流したのち、-50℃まで加温してクリプトン濃度の低い脱着ガスを吸着塔3の出口から排出し、さらに70℃まで加温し100 Torrまで減圧することでクリプトンを回収する。この間炭化水素が高濃度にならないよう注意しながら、クリプトン濃縮ガスタンク4にクリプトン濃縮ガスを回収したところ、クリプトン2%、炭化水素類0.5%の濃度であった。

【0017】このクリプトン濃縮ガス回収の際は、加温を急激に行くと活性炭に吸着されている炭化水素類が脱着し、数%にまで濃度上昇する危険性を防止するため、数回の酸素ガス希釈と真空回収を繰り返す脱着操作を行うことが必要である。なお、クリプトンを選択的に吸着する吸着剤としてシリカゲル、ゼオライトを用いれば、脱着操作における酸素ガスでの希釈は必要ないが、吸着塔3が大型化するため、この実施例1では吸着塔3を小型化する目的で、クリプトンを選択的に吸着する活性炭を用いた。クリプトン濃縮ガスタンク4のクリプトン濃縮ガスは、触媒塔5に導入して炭化水素類を燃焼除去し、生成する水分、炭酸ガスを除去塔6で除去した。炭化水素類を燃焼除去したクリプトン濃縮ガスは、-170℃に冷却したクリプトンを選択的に吸着する活性炭を充填した吸着塔7にクリプトンが破過するまで流したのち、-100℃まで加温してクリプトン濃度の低いものを吸着塔7の出口から排出したのち、-100℃で製品ガスタンク8から製品クリプトンガスの一部を吸着塔7に流し、吸着塔7内の酸素をバージした後、70℃まで加温してクリプトンを回収した。回収したクリプトンの純度は、99.9%であった。

【0018】上記吸着塔7を製品クリプトンガスの一部でバージしたときの排ガスを、クリプトン濃縮ガスタンク4に回収したところ、クリプトンの回収率は、95%まで向上することができた。前記クリプトンを選択的に吸着する活性炭を充填した吸着塔3からのクリプトン濃縮ガスの回収における温度範囲としては、酸素の液化温度以上で可能であるが、-150~-180℃程度でクリプトン濃度が高い。また、クリプトンを選択的に吸着する活性炭を充填した吸着塔7からのクリプトンの回収における温度範囲としては、酸素の液化温度以上で可能であるが、-150~-180℃程度でクリプトン濃度が高い。さらに、吸着塔2、3、7の吸着圧力は、大気圧~3.0 $\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$ で十分である。

【0019】実施例2

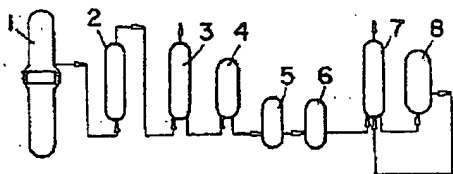
図2の工程図に示すとおり、実施例1と同じく精留塔1の主凝縮器から抜き出しガス化したクリプトン70 ppm

7

m、キセノン31ppm、メタン38ppm、他の炭化水素極微量を含有する酸素ガスを、 -170°C に冷却したキセノンを選択的に吸着するシリカゲルを充填した吸着塔2に導入し、キセノンを選択的に吸着させ、クリプトンを含有する酸素ガスはスルーさせた。キセノンが除去されたスルーガスは、 -170°C に冷却したクリプトンを選択的に吸着する活性炭を充填した吸着塔3にクリプトンが破過するまで流したのち、 70°C まで加温し100 Torrまで減圧して炭化水素が高濃度にならないよう注意しながら、クリプトン濃縮ガスタンク4にクリプトン濃縮ガスを回収したところ、クリプトン2%、炭化水素類0.5%の濃度であった。

【0020】クリプトン濃縮ガスタンク4のクリプトン濃縮ガスは、触媒塔5に導入して炭化水素類を燃焼除去し、生成する水分、炭酸ガスを除去塔6で除去した。炭化水素類を燃焼除去したクリプトン濃縮ガスは、 -150°C に冷却したクリプトンを選択的に吸着する活性炭を充填した吸着塔7にクリプトンが破過するまで流したのち、 -100°C まで加温してクリプトン濃度の低いものを吸着塔7の出口から排出したのち、 -100°C から 70°C まで加温して真空ポンプによりクリプトンをタンク9に回収した。回収したクリプトンの濃度は、95%であった。その後吸着塔7を高真空にすることによって吸着されているキセノンを大気に放出する。このタンク9に回収したガスを -20°C に冷却したクリプトンを選択的に吸着する活性炭を充填した吸着塔10にクリプトンが破過するまで流したのち、製品ガスタンク8から製品クリプトンガスの一部を吸着塔10に流し、吸着塔10内の酸素をバージした後、 90°C まで加温してクリプトンを回収し、デオキシ11を通過させて脱酸素を行い、製品タンク8に回収した。回収したクリプトンの純度

【図1】



8

は、99.995%であった。

【0021】なお、吸着塔10を製品クリプトンガスの一部でバージしたときの排ガスは、クリプトン濃縮ガスタンク4またはタンク9に回収し、吸着塔7の排ガスのうちクリプトン濃度の高い部分は、クリプトン濃縮ガスタンク4に回収したところ、クリプトンの回収率を95%まで向上することができた。また、吸着塔3、7からの回収における温度範囲は、実施例1に記載した温度と同じであり、吸着塔10からのクリプトン回収における温度範囲は、 -100°C ～常温でクリプトン回収率が高い。

【0022】

【発明の効果】以上述べたとおり、この発明方法によれば、吸着操作を主体としてクリプトンを重点的に濃縮するため、従来の精留を主体とするクリプトン製造方法に比較し、高圧設備を必要とせず、また、アルゴンや窒素で酸素を置換する必要もなく、炭化水素類の濃縮による爆発の危険がなく、安全かつ高収率で安価に高純度のクリプトンを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例1における工程図である。

【図2】この発明の実施例2における工程図である。

【符号の説明】

- 1 精留塔
- 2、3、7、10 吸着塔
- 4 クリプトン濃縮ガスタンク
- 5 触媒塔
- 6 除去塔
- 8 製品ガスタンク
- 9 タンク
- 11 デオキシ

【図2】

